

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-173761

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

B01D 53/86
B01D 53/56
B01D 53/94
B01J 29/44
B01J 29/46
B01J 29/48

(21)Application number : 06-323090

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 26.12.1994

(72)Inventor : OGAWA HIROSHI
OKAZAKI SHUJI
KASAHARA SENJI
SEKIZAWA KAZUHIKO

(54) METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for removing more efficiently nitrogen oxides from an exhaust gas with excess oxygen exhausted from an internal combustion engine by using a catalyst with high performance in the wide temp. range, especially at a low temp.

CONSTITUTION: In a method for removing nitrogen oxides in an exhaust gas contg. nitrogen oxides and hydrocarbons with excess oxygen, a catalyst wherein at least one of transition metals such as Cu, Co, Pt, Rh and In is incorporated in zeolite with a particle diameter of smaller than 0.1 μ m is brought into contact with the above described exhaust gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-173761

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 D 53/86
53/56
53/94

識別記号

Z A B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/ 36

Z A B

53/ 34

1 2 9 B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-323090

(22) 出願日

平成6年(1994)12月26日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 小川 宏

山口県新南陽市宮の前二丁目3番35号

(72) 発明者 岡崎 修二

山口県徳山市遠石二丁目7番48号

(72) 発明者 笠原 泉司

山口県新南陽市富田二丁目8番31号

(72) 発明者 関沢 和彦

山口県新南陽市河内町1番7-7号

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

(57) 【要約】

【目的】 広い温度範囲、特に低温で高い性能を有する触媒を用いて、内燃機関より排出される酸素過剰の排ガスから窒素酸化物をより効率的に除去する方法を提供するところにある。

【構成】 窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、粒子径が0.1ミクロン未満のゼオライトにCu、Co、Pt、RhまたはInなどの遷移金属を1種類以上含有させた触媒を上記排ガスと接触させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、粒子径が 0.1 ミクロン未満のゼオライトに 1 種類以上の遷移金属を含有させた触媒を、窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスと接触させることを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素および炭化水素を除去する排ガス浄化触媒に関し、更に詳細には過剰酸素下の排ガスから窒素酸化物を低減する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、ガソリンエンジンより排出される排ガスの中で人体に対して有害である窒素酸化物、一酸化炭素は、白金、ロジウム、パラジウムを担体上に担持させた三元触媒により除去されている。しかし、ディーゼルエンジン排ガスについては、ガソリンエンジンに比べて排ガス中の酸素濃度が高いため、三元触媒による還元脱硝は困難である。

【0003】 また近年では、炭酸ガス排出量低減にともなう低燃費化のため、希薄燃焼方式のガソリンエンジンが開発されている。しかしながら、この希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガスは酸素過剰雰囲気であるため、上記のような従来の三元触媒での脱硝が困難であり、窒素酸化物除去に関する技術開発が望まれている。

【0004】 これまでに、酸素過剰の排ガスから窒素酸化物を除去する方法として、アンモニアを還元剤とした V_2O_5/TiO_2 上での選択的接触還元法、アルカリ溶液への吸収法が知られているが、いずれの場合も使用範囲が限定され、自動車等の移動発生源への適用は困難である。

【0005】 近年、遷移金属を担持したゼオライト触媒が、アンモニア等の選択的還元剤を添加しなくても、酸素過剰下で排ガス中の窒素酸化物を還元除去できることが報告されている（例えば、特開昭 63-283727 号公報、特開平 1-130735 号公報等）。

【0006】 遷移金属を含有するゼオライト触媒において、これまでに触媒の構成成分であるゼオライトとして ZSM-5、モルデナイト、フェリエライト、USY、ゼオライト β 等を使用し、これらのゼオライトに Cu, Co, Fe, Ni 等の遷移金属を担持した窒素酸化物の除去触媒が提案されている。これらのゼオライトの中でも ZSM-5 を用いた窒素酸化物除去触媒は触媒活性が特異的に高く、最も有望な脱硝用触媒として注目されている。

【0007】 しかしながら、上記遷移金属含有ゼオライト触媒は、例えば、特開平 5-168863 号公報等で

指摘されているような高温による触媒劣化に加えて、低温活性が低いこと等の問題点を有している。このため、ガソリンエンジンに比べて排ガス温度が低い、ディーゼルエンジンの排ガス浄化に適用するには、更に低温域での触媒性能を改善する必要がある。

【0008】 これに対して、遷移金属の中でも白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を含有するゼオライト触媒は、上記遷移金属含有ゼオライト触媒に比べて低温活性が高く、耐熱性が高い特徴を有している。しかしながら、その活性は十分でなく、活性向上等の性能改善が望まれている。

【0009】 これまでにも、低温域での触媒性能向上に関する改良触媒が多く提案されている。例えば、特開平 5-168942 号公報には Au を添加した遷移金属含有ゼオライト触媒が、特開平 5-317720 号公報には Mg を共存させた Pt 担持ゼオライト触媒が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、その効果は十分に満足されるほどでなく、低温活性が不十分であるため、実用化には至っていない。本発明の目的は、更に広い温度範囲、特に低温で高い性能を有する触媒を用いて、内燃機関より排出される酸素過剰の排ガスから窒素酸化物をより効率的に除去する方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの状況に鑑み、ゼオライト触媒の酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物除去性能を鋭意検討した結果、粒子径が 0.1 ミクロン未満のゼオライトに、1 種類以上の遷移金属を含有した触媒が、これまでに提案されているゼオライト触媒に比べて、広い温度範囲で優れた窒素酸化物除去能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 すなわち本発明は、粒子径が 0.1 ミクロン未満のゼオライトに、1 種類以上の遷移金属を含有した触媒を、窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスに接触させることを特徴とする窒素酸化物の除去方法を提供するものである。

【0013】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】 本発明に係る触媒を構成するゼオライトは、その粒子径が 0.1 ミクロン未満であることが重要である。ゼオライトの粒子径が 0.1 ミクロン以上の場合、十分な性能向上効果が発現しない。好ましくは 0.08 ミクロン以下であり、更に好ましくは 0.05 ミクロン以下である。ここで粒子径とはゼオライトの一次粒子を意味し、通常、電子顕微鏡で確認することができる。ゼオライトの構造に関しては特に限定されないが、例えば ZSM-5, -11, -12, -20, モルデナイト, フェリエライト, Y 型, ゼオライト β 等が挙げられる。好ましくは ZSM-5, ゼオライト β である。ゼ

オライトの製造方法に関しても特に限定されるものではなく、これまでに報告されている既知の方法で製造できる。また、ゼオライトの粒子径を制御する方法に関しても特に限定されない。製造されたゼオライトの粒子径が0.1ミクロン以上の場合、粉碎処理を施すことも可能であるが、粉碎により結晶性が低下し、性能低下を起こす可能性があるため、製造されたゼオライトで0.1ミクロン未満のものを使用することが望ましい。

【0015】さらにその組成は特に限定されるものではないが、高耐熱性、高耐久性のものを得る場合にはSiO₂/Al₂O₃モル比が10~1000程度のものであることが望ましい。また、このゼオライトは、そのままあるいはアンモニウム塩、鉍酸等で処理してNH₄型あるいはH型にイオン交換してから本発明の触媒として使用することもできる。

【0016】本発明に係る触媒は、上記ゼオライトに1種類以上の遷移金属を含有させることにより調製される。

【0017】上記ゼオライトに含有させる遷移金属としては特に限定されないが、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、インジウム、金等を使用することができる。好ましくは銅、鉄、コバルト、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、インジウムがよく、更に好ましくは銅、コバルト、白金、ロジウム、インジウムがよい。これらの遷移金属は一般に、イオン交換法や含浸担持法、蒸発乾固法、物理混合法等により含有させることができるが、好ましくはイオン交換法がよい。

【0018】イオン交換法としては一般に行なわれている方法、例えば、所定の金属を含有する水溶液を用いてイオン交換する方法を採用することができる。これらの金属は可溶性の塩の形で使用でき、可溶性の塩としては、硝酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、塩化物等あるいはアンミン錯体等の錯塩化合物が使用できる。

【0019】イオン交換時の金属の添加量はゼオライト中のアルミニウムに対して原子比で0.1から10であることが望ましい。金属の添加量が0.1未満であると、本発明の触媒の金属の含有量が少なくなり、十分な触媒性能が得られなくなる恐れがあり、また、10を超えてもそれに見合うだけの効果が得られなくなる恐れがある。処理条件については、通常行なわれる室温から100℃の温度、数時間から数十時間の時間でよい。また、必要に応じて、イオン交換操作を繰り返し行なうこともできる。また、イオン交換の際、交換母液へアンモニウム水溶液を添加してイオン交換することもできる。2種類以上の上記遷移金属を含有させる場合は、これらの金属を順次含有させても、同時に含有させてもどちらでもよい。

【0020】これらの金属を含有するゼオライトは、更

にアルカリ金属およびアルカリ土類金属が含まれてもよい。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有方法は特に限定されないが、イオン交換法が好ましく、含有させる際にアルカリ金属およびアルカリ土類金属と上記金属を順次含有させてもよい。好ましくは、先にアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含有させた後、上記金属を含有させる。

【0021】上記の方法で調製された触媒の金属の含有量は特に限定されないが、ゼオライト中のアルミニウムに対して原子比で0.1から3倍であることが望ましい。含有金属がゼオライト中のアルミニウムに対して原子比で0.1未満では十分な触媒性能が得られなくなる恐れがある。また、3を超えてもそれに見合うだけの効果が得られない恐れがある。

【0022】本発明に係る排ガス浄化触媒は、粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。また、予めゼオライトを成形し、その成形体に遷移金属およびアルカリ金属、アルカリ土類金属を含有させることもできる。ゼオライトを成形する際に用いられるバインダーとしては、特に制限はないが、カオリン、アタパルガイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等の粘土鉱物やシリカ、アルミナ等が使用できる。あるいは、バインダーを用いずに成形体を直接合成したバインダレスゼオライト成形体であってもよい。また、コーゼライト製あるいは金属製のハニカム状基材にゼオライトをウオッシュコートして用いることもできる。

【0023】酸素過剰排ガスからの窒素酸化物の除去は、上記で説明した排ガス浄化触媒と該排ガスを接触させることにより行うことができる。該排ガスは窒素酸化物および炭化水素を含むものであり、本発明が対象とする酸素過剰の排ガスとは、排ガス中に含まれる炭化水素を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰な酸素が含まれている排ガスを指し、このような排ガスとしては例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス、特に空燃比が大きい状態で燃焼された排ガス等が具体的に例示される。

【0024】本発明で処理される排ガスに含まれる炭化水素の種類は特に限定されず、パラフィン、オレフィン、芳香族化合物およびそれらの混合物が使用できる。具体的には、パラフィン、オレフィンとしては炭素数で1~20の炭化水素が使用でき、芳香族化合物としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセンおよびそれらの誘導体等が使用できる。また、混合物としては軽油、灯油、ガソリン等が使用できる。本発明ではゼオライト粒子間でも触媒反応が生じていると考えられるため、細孔に入りにくい炭化水素種が共存している場合に一層効果が大きくなる。ゼオライト細孔に入りにくい炭化水素種としては炭素数で10以上のものであり、例えばペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、1-ヘキサデセン等

のパラフィン並びにオレフィン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物、または軽油、灯油の混合物である。更には、炭化水素として軽油を用いることが好ましい。

【0025】排ガス中の各成分ガスの濃度は特に限定されないが、通常、窒素酸化物が50から2000ppm、炭化水素が10から10000ppm、酸素が0.1から20%である。

【0026】処理される排ガスの空間速度および温度は特に限定されないが、好ましくは空間速度（体積基準）500から500000hr⁻¹、温度100から800℃、更に好ましくは、空間速度2000から200000hr⁻¹、温度100から600℃である。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1<触媒1の調製>

特開昭53-147699号公報の実施例15に従って、ZSM-5型ゼオライトを調製した。無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0029】1.38(TPA)₂O・0.73Na₂O・Al₂O₃・45SiO₂

(TPA:テトラプロピルアンモニウム)

また、このZSM-5型ゼオライトを電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、0.04~0.045ミクロンの粒子径を有していた。

【0030】このゼオライトを空気流通下で550℃、4時間焼成することによりテトラプロピルアンモニウムを除去した。

【0031】焼成後のゼオライト;30gを、酢酸アンモニウム;11.5gを含む水溶液500ccに添加し、60℃にて20時間攪拌した後、洗浄し、アンモニウムイオン交換を行った。この操作を2回繰り返した後、110℃で20時間乾燥してアンモニウム型ゼオライトを得た。

【0032】このアンモニウム型ゼオライト;10gを、その中に含まれているアルミニウムに対して原子比で2倍となるように精秤された濃度0.1mol/Lの酢酸銅水溶液中に添加し、直ちに2.5%-アンモニア水を加えてスラリーのpHを10.5とし、室温で20時間攪拌した。固液分離後、十分洗浄し、110℃で20時間乾燥して触媒1を得た。化学分析の結果、触媒1は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0033】1.86CuO・Al₂O₃・45SiO₂
実施例2<触媒2の調製>

実施例1で調製したアンモニウム型ゼオライト;10gを、その中に含まれているアルミニウムに対して原子比で0.5倍となるように精秤された濃度0.1mol/Lのテトラアンミン硝酸白金水溶液中に添加し、直ちに

2.5%-アンモニア水を加えてスラリーのpHを10.5とし、室温で20時間攪拌した。固液分離後、十分洗浄し、110℃で20時間乾燥して触媒2を得た。化学分析の結果、触媒2は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0034】0.43PtO・Al₂O₃・45SiO₂
実施例3<触媒3の調製>

アルミン酸ナトリウム;1.88gと水酸化ナトリウム;8.08gを水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(20%水溶液);442gに添加し、完全に溶解させた。これにニップシール(日本シリカ工業製NipVN-3);82gを徐々に添加し、30分混合攪拌させた。反応混合物の組成はモル比で表して次に示すとおりであった。

【0035】SiO₂/Al₂O₃=100

(TEA)₂O/SiO₂=0.25 (TEA;テトラエチルアンモニウム)

Na₂O/SiO₂=0.09

H₂O/SiO₂=16.9

該混合物をオートクレーブに仕込み、150℃で96時間静置下で結晶化した。生成物を固液分離、水洗、乾燥した。この生成物をX線回折により、分析したところ、純粋なゼオライトβであった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0036】2.38(TEA)₂O・0.51Na₂O・Al₂O₃・36SiO₂

また、ゼオライトβを電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、0.2~1ミクロンの粒子径を有していた。

【0037】このゼオライトを空気流通下で550℃、4時間焼成することによりテトラエチルアンモニウムを除去した。焼成後のゼオライトを3時間のボールミル粉碎を行った後に、電子顕微鏡で観察したところ、0.045~0.05ミクロンの粒子径を有していた。

【0038】このゼオライト;30gを酢酸アンモニウム;11.5gを含む水溶液500ccに添加し、60℃にて20時間攪拌してアンモニウム交換を行った。この操作を2回繰り返した後、110℃で20時間乾燥してアンモニウム型ゼオライトを得た。

【0039】このアンモニウム型ゼオライト;10gを、その中に含まれているアルミニウムに対して原子比で2倍となるように精秤された濃度0.1mol/Lの酢酸銅水溶液中に添加し、直ちに2.5%-アンモニア水を加えてスラリーのpHを10.5とし、室温で20時間攪拌した。固液分離後、十分洗浄し、110℃で20時間乾燥して、触媒3を得た。化学分析の結果、触媒3は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0040】1.91CuO・Al₂O₃・36SiO₂
実施例4<触媒活性試験>

触媒1～3を各々プレス成形後、粉碎して12～20メッシュに整粒した。整粒した各触媒2ccを常圧固定床流通反応管に充填し、反応に供した。反応前処理として、反応ガスを1000mL/minで流通させながら550℃まで昇温し、30分保持した。その後、150～550℃の間の任意の温度で表1のモデルガスを使用して触媒定常活性を調べた。この時の空間速度(体積基準)は、30000hr⁻¹であった。表2には各温度におけるNO_x除去率を示した。尚、NO_x除去率は次式で表される。

$$【0041】NO_x \text{ 除去率} = \{ ([NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}) / [NO_x]_{in} \} \times 100$$

[NO_x]_{in} : 入口ガスのNO_x濃度

[NO_x]_{out} : 出口ガスのNO_x濃度

比較例1<比較触媒1の調製>

攪拌状態にある実容積2Lのオーバフロータイプの反応槽に、珪酸ソーダ水溶液(SiO₂:29.6%, Na₂O:9.35%, Al₂O₃:0.01%, H₂O:61.04%)と、硫酸アルミニウム水溶液(Al₂O₃:8.8g/L, H₂SO₄:370g/L)とをそれぞれ3L/hr, 1L/hrの速度で連続的に供給した。反応温度は30～32℃、排出されるスラリーのpHは6.7～7.0であった。

【0042】排出スラリーを固液分離し十分洗浄した後、Na₂O:0.75wt%, Al₂O₃:0.77wt%, SiO₂:36.1wt%, H₂O:62.5wt%の粒状無定形アルミノ珪酸塩均一化合物を得た。該均一化合物;2,860gと3.2wt%のNaOH水溶液;6,150gとをオートクレーブに仕込み、160℃で72時間攪拌下で結晶化した。生成物を固液分離、水洗、乾燥してZSM-5型ゼオライトを得た。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0043】1.03Na₂O·Al₂O₃·41SiO₂ また、このZSM-5型ゼオライトを電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、1～3ミクロンの粒子径を有していた。

【0044】上記ナトリウム型ZSM-5;200gを、その中に含まれているアルミニウムに対して原子比で2倍となるように精秤された濃度0.1mol/Lの酢酸銅水溶液中に添加し、直ちに2.5%アンモニア水を加えてスラリーのpHを10.5とし、室温で20時間攪拌した。固液分離後、十分洗浄し、110℃で20時間乾燥して比較触媒1を得た。この比較触媒1の銅イオン含有量を化学分析で調べた結果、無水ベースの酸化物モル比で表して次の組成を有していた。

【0045】1.74CuO·Al₂O₃·41SiO₂

比較例2<比較触媒2の調製>比較例1で調製したナトリウム型ゼオライト;10gを、その中に含まれているアルミニウムに対して原子比で0.5倍となるように精秤された濃度0.1mol/Lのテトラアンミン硝酸白金水溶液中に添加し、直ちに2.5%アンモニア水を加えてスラリーのpHを10.5とし、室温で20時間攪拌した。固液分離後、十分洗浄し、110℃で20時間乾燥して比較触媒2を得た。化学分析の結果、比較触媒2は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0046】0.45PtO·0.51Na₂O·Al₂O₃·41SiO₂

比較例3<比較触媒3の調製>

ボールミル粉碎を行わなかったこと以外は、実施例3と同様な操作を行って、アンモニウム型のゼオライトβを調製した。

【0047】このアンモニウム型ゼオライトβ;10gを、その中に含まれているアルミニウムに対して原子比で2倍となるように精秤された濃度0.1mol/Lの酢酸銅水溶液中に添加し、直ちに2.5%アンモニア水を加えてスラリーのpHを10.5とし、室温で20時間攪拌した。固液分離後、十分洗浄し、110℃で20時間乾燥して、比較触媒3を得た。化学分析の結果、比較触媒3は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0048】1.95CuO·Al₂O₃·36SiO₂

比較例4<触媒活性試験>

触媒1～3、および比較触媒1～3についてNO_x転化活性を実施例4と同様な条件で測定した。各温度におけるNO_x除去率を表2に示す。

【0049】

【表1】

反応ガス組成

NO	600ppm
軽油	7700ppm(C1換算)
C ₂ H ₄	300ppm(C1換算)
O ₂	10%
CO ₂	7%
H ₂ O	7%
N ₂	バランス

【0050】

【表2】

NO_x除去率(%)

	反応温度/℃					
	150	200	250	300	400	500
触媒1	3	8	18	50	80	71
触媒2	45	85	76	43	8	8
触媒3	2	4	12	45	70	59
比較触媒1	0	1	6	40	53	50
比較触媒2	30	73	68	40	6	6
比較触媒3	0	0	3	38	56	49

【0051】

【発明の効果】本発明の触媒を用いることにより、窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスから

窒素酸化物を、更に広い温度域で、より効率的に除去することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B01J 29/44
29/46
29/48

識別記号

ZAB A
A
A

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

B01D 53/36

102 H
102 A

Partial translation of JP-A-8-173761

(54) Title of the Invention: PROCESS FOR PURIFYING NO_x

(43) Date of publication of application: July 9, 1996

5 (21) Application number: 6-323090

(22) Date of filing: December 26, 1994

(71) Applicant: Tosoh Corp

(72) Inventor: Hiroshi OGAWA, Shuji OKAZAKI, Senji KASAHARA,
Kazuhiko SEKIZAWA

10

[0011]

[Means to solve problems] In view of the above situations, as a result of a diligent study for purifying nitrogen oxides in exhaust gases under oxygen rich conditions by means of zeolite catalysts, the inventors have found that a catalyst obtained by depositing at least one transition metal on zeolite having a diameter of less than 0.1 μm has excellent nitrogen oxide purification ability in a wide temperature range, in comparison with the conventional zeolite catalyst. The present invention has been attained.

20

[0014] In zeolite constructing the catalyst of the present invention, it is important that its particle diameter is less than 0.1 μm . If the diameter is more than 0.1 μm , full performance thereof will be not improved. The size is preferably less than 0.8 μm , more preferably less than 0.05 μm . Here, the particle diameter of zeolite means primary diameter and can be usually confirmed by means of an electron microscope. The structure of zeolite is not particularly restricted, and for example ZSM-5, -11, -12, -20, mordenite, ferrierite, Y type, zeolite beta and the like can be cited. ZSM-5 and zeolite beta prove preferable.

30

Processes for producing zeolite are not particularly restricted, and any of known processes can be cited. Also, a process for controlling the particle size is not particularly limited. If the particle size of zeolite thus produced is more than 0.1 μm ,
5 the resultant will be pulverized, but its crystal property will be lowered, thereby causing the possibility to lower the performance. Zeolite having a particle diameter of less than 0.1 μm proves preferable.

10 [0017] A transition metal to be deposited on zeolite is not particularly restricted, and Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Pt, Ru, Pd, Rh, In, Au and the like can be used. Cu, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, and In prove preferable, and Cu, Co, Pt, Rh and In prove more preferable. These transition metals are
15 generally deposited by means of ion exchange, impregnation, evaporation and solidation, physical mixing processes and the like, preferably ion exchange process.